

citel in spec @ p. 4, l. 12



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 631 881 A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: **94105768.9**

⑤① Int. Cl.⁶: **B41M 5/00**

㉔ Anmeldetag: **14.04.94**

③① Priorität: **03.07.93 DE 4322178**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.01.95 Patentblatt 95/01

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE

⑦① Anmelder: **FELIX SCHOELLER JR. FOTO- UND
SPEZIALPAPIERE GmbH & Co. KG.**
Burg Gretesch
D-49086 Osnabrück (DE)

⑦② Erfinder: **Williams, David R.**
7680 Jeferson Street
Pulaski, N.Y. 13142 (US)
Erfinder: **Quartz, William L.**
7407 Park Street
Pulaski, N.Y. 13142 (US)
Erfinder: **Kasper, Klaus, Dr.**
3048 S. Lakeridge Trail
Boulder, CO 80302 (US)
Erfinder: **Becker, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.**
Sanddornstrasse 21
D-49124 Georgsmarienhütte (DE)
Erfinder: **Dransmann, Gerhard, Dr. Dr.-Ing.**
August-Hölscher-Strasse 23
D-49080 Osnabrück (DE)

⑦④ Vertreter: **Minderop, Ralph H. Dr. rer.nat. et al**
Cohausz & Florack
Patentanwälte
Bergiusstrasse 2 b
D-30655 Hannover (DE)

⑤④ Aufzeichnungsblatt für Ink-Jet-Druckverfahren.

⑤⑦ Aufzeichnungsblatt für Ink-Jet-Druckverfahren, bestehend aus einem Träger und einer ein hydrophiles Bindemittel und ein Pigment enthaltenden Tintenaufnahmeschicht, wobei die Tintenaufnahmeschicht eine Mischung aus Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Vinylacetat-Homopolymer und/oder Vinylacetat-Copolymer als Bindemittel sowie eine quaternäre Ammonium-Verbindung enthält.

EP 0 631 881 A1

Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial für das Ink-Jet-Druckverfahren sowie eine Beschichtungsmasse zur Herstellung einer Tintenaufnahmeschicht für das Ink-Jet-Verfahren.

Bei Ink-Jet-Aufzeichnungssystemen werden Bedruckvorgänge durchgeführt, indem Tintentröpfchen mittels verschiedener Tintenstrahlverfahren, wie elektrostatisches Anziehungsverfahren, Blasenbildungsverfahren, gebildet und auf ein Aufzeichnungsmaterial gebracht werden.

Für derartige Aufzeichnungsvorgänge, die das Drucken von Bildern mit sehr hoher Auflösung direkt aus elektronischen Daten erlaubt, werden an die hierfür eingesetzten Bildempfängsmaterialien hohe Anforderungen gestellt. Das mittels Ink-Jet-Verfahren erzeugte Bild soll verfügen über

- hohe Auflösung,
- hohe Farbdichte,
- genügend Farbabstufungen,
- gute Wischfestigkeit,
- gute Wasserfestigkeit.

Um dies zu erreichen, müssen folgende Grundbedingungen erfüllt werden:

- die Tinte muß vom Aufzeichnungsmaterial rasch absorbiert werden,
- die aufgespritzten Tintentröpfchen müssen in möglichst exakter Weise (kreisförmig) und genau begrenzt auseinanderlaufen,
- die Tintendiffusion in dem Aufzeichnungsmaterial darf nicht zu hoch sein, damit der Durchmesser der Tintenpunkte nicht mehr als unbedingt erforderlich vergrößert wird,
- ein Tintenpunkt soll beim Überlappen mit einem vorher aufgetragenen Tintenpunkt diesen nicht beeinträchtigen oder verwischen,
- das Aufzeichnungsmaterial muß eine Oberfläche aufweisen, die eine hohe visuelle Reflexionsdichte und eine hohe Brillanz der Farben ermöglicht,
- das Aufzeichnungsmaterial soll eine hohe Formbeständigkeit aufweisen, ohne daß es sich nach dem Druckvorgang dehnt.

Hierbei handelt es sich zum Teil um sich widersprechende Forderungen, z. B. bedeutet die zu schnelle Einstellung der Wischfestigkeit, daß ein Tintentropfen nicht oder nur wenig auseinanderläuft und dadurch die Klarheit des entstandenen Bildes benachteiligt wird.

Ausgehend von den an das Aufzeichnungsmaterial gestellten Forderungen werden trotzdem Wege gesucht, die zu einem Bild mit möglichst hoher Farbdichte bei möglichst hoher Wischfestigkeit führen.

Es ist bekannt, als Aufzeichnungsmaterial für den Ink-Jet-Druck Papier zu verwenden, in dem die Farbflüssigkeiten in den zwischen den Papierfasern oder zwischen Fasern und Füllstoff gebildeten Räumen absorbiert werden können.

Eine andere Gruppe von Aufzeichnungsmaterialien sind die mit einer Tintenaufnahmeschicht versehenen Papiere.

Die Tintenaufnahmeschichten bestehen grundsätzlich aus einer Pigment/Bindemittel-Mischung. Die Pigmente dienen, neben der Erhöhung des Weißgrades des Materials, zur Retention der Farbstoffe aus der Aufzeichnungsflüssigkeit an der Oberfläche des Blattes. Eine hohe Pigmentkonzentration führt zu großer Porosität der Schicht (DE-PS 30 24 205). Dadurch wird zwar eine gute Wischfestigkeit erreicht, gleichzeitig aber werden auch Pigmente aus der Tinte in das Innere des Aufzeichnungsmaterials hereingezogen, was die Farbdichte des Bildes verschlechtert.

Aus der japanischen Offenlegungsschrift JP 61-041 585 ist bekannt, ein Aufzeichnungsmaterial mit einer Empfangsschicht aus Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon herzustellen. Das Mischungsverhältnis beider Komponenten PVA : PVP beträgt 3 : 1 bis 1 : 5. Nachteilig an diesem Material ist jedoch die mangelnde Wasserfestigkeit und Naßreibfestigkeit des Materials.

In der japanischen Offenlegungsschrift JP 61-261 089 wird ein transparentes Material für "over head"-Projektoren vorgeschlagen, welches neben einer Polyvinylalkohol/Polyvinylpyrrolidon-Mischung zusätzlich ein kationisches leitfähiges Harz enthält. Dadurch wird zwar eine gute Wischfestigkeit und Wasserfestigkeit, aber keine ausreichende Naßreibfestigkeit erreicht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Aufzeichnungsmaterial für das Ink-Jet-Druckverfahren vorzuschlagen, welches die eingangs erwähnten Anforderungen erfüllt, insbesondere aber neben hoher Farbdichte und Bildschärfe eine gute Wasserfestigkeit und Naßreibfestigkeit gewährleistet.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Aufzeichnungsmaterial, welches aus einem Träger und einer darauf angeordneten Tintenaufnahmeschicht besteht, die ein Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Vinylacetat-Homopolymer und/oder Vinylacetat-Copolymer als Bindemittel sowie eine quaternäre Ammonium-Verbindung enthält.

Das Mengenverhältnis des Vinylacetat-Homopolymers und/oder Vinylacetat-Copolymers zur Polyvinylalkohol/Polyvinylpyrrolidon-Mischung im Bindemittelgemisch beträgt 1 : 3 bis 3 : 1.

In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung ist das Vinylacetat-Copolymer ein Vinylacetat/Acrylsäurealkylester-Copolymer.

Die Menge des Bindemittels in der Schicht beträgt 10 bis 80 Gew.%.
 5 Die erfindungsgemäße Tintenaufnahmeschicht enthält eine quaternäre Ammonium-Verbindung mit einer

bestimmten Kationizität, die mit Hilfe der sog. PCD-Titration mit einer $1 \cdot 10^{-3}$ n Lösung des polyethensulfonsauren Natriums (PES-Lösung) ermittelt wird. Die nach dieser Methode ermittelten Werte der Kationizität für die erfindungsgemäßen Ammonium-Verbindungen betragen 15 bis 30 ml PES-Lösung, insbesondere 20 bis 25 ml PES-Lösung. Zu den quat. Ammonium-Verbindungen gehören z. B. Polyaminsalze und Polyamidamin-Verbindungen. Als besonders vorteilhaft hat sich das Polydiallyldimethylammoniumchlorid erwiesen.

10 Die Menge der quaternären Ammonium-Verbindung in der Schicht beträgt höchstens 10 Gew.%.
 Die erfindungsgemäße Tintenaufnahmeschicht kann auch andere Zusatzstoffe, wie Weißpigmente,

Buntpigmente, Farbstoffe, Dispergierhilfsmittel, Netzmittel, Härtungsmittel und optische Aufheller enthalten.

Zu den in der Tintenaufnahmeschicht Verwendung findenden Pigmenten gehören: Kieselsäure, Clay, Zeolithe und andere anorganische Pigmente. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist in der
 15 Tintenaufnahmeschicht eine amorphe Kieselsäure enthalten, die ein Porenvolumen von 1,0 - 2,5 ml/g bei einer Teilchengröße von $< 5 \mu\text{m}$ aufweist.

Die Menge des Pigments in der Tintenaufnahmeschicht beträgt 15 bis 80 Gew.%, insbesondere 30 bis 65 Gew.%.
 20 Die Tintenaufnahmeschicht wird aus einer wäßrigen Dispersion (Beschichtungsmasse) mit Hilfe aller

gebräuchlichen Auftrags- und Dosierverfahren auf den Träger aufgetragen. Die Auftragsmenge der Tintenaufnahmeschicht beträgt 0,5 bis 15 g/m², vorzugsweise 2 bis 8 g/m². Als Träger kann eine Kunststoffolie, ein beschichtetes oder ein unbeschichtetes Basispapier eingesetzt werden. Das Basispapier kann ein sauer oder ein neutral geleimtes Papier sein. Die Rückseite des Basispapiers kann auch eine hydrophile Schicht aufweisen, die ein hydrophiles kolloidales Bindemittel, wie Stärke, modifizierte Stärke, Polyvinylalkohol,
 25 Gelatine enthält.

Die Erfindung soll mit Hilfe der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1

30 Die Vorderseite eines mit Alkylketendimer neutral geleimten und 20 Gew.% CaCO₃ in der Masse enthaltenden Rohpapiers von 80 g/m² Flächengewicht wurde mit einer wäßrigen Beschichtungsmasse beschichtet und getrocknet. Die erhaltenen Tintenaufnahmeschichten haben folgende Zusammensetzung:

35

40

45

50

55

Bestandteile	Zusammensetzung, Gew.%						
	1a	b	1c	1d	1e	1f	1g
Polyvinylalkohol							
Verseifungsgrad: 98 Mol%	5,5	5,5	-	-	-	-	-
Verseifungsgrad: 88 Mol%	-	-	5,5	5,5	10,0	5,5	5,5
Polyvinylpyrrolidon							
Molgewicht: 630 000 Dalton	5,5	5,5	5,5	5,5	10,0	5,5	5,5
Vinylacetat/Butylacrylat-Copolymer	22,3	22,3	22,3	22,3	13,3	32,7	22,3
Amorphe Kieselsäure							
A	60,4	60,4	60,4	-	60,4	50,0	56,1
B	-	-	-	60,4	-	-	-
Zinkoxid	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Polyammoniumsalz mit einer Kationizität von							
21,58 ml PES-Lösung*)	5,7	5,7	5,7	-	5,7	5,7	10,0
24,37 ml "	-	-	-	5,7	-	-	-
Auftragsmenge, g/m ²	4	7	4	4	4	4	4
A Teilchengröße: 3,2 µm, Porenvolumen 1,2 ml/g							
B Teilchengröße: 3,0 µm, Porenvolumen 1,8 ml/g							
*) PES-Lösung: 1 · 10 ⁻³ n Polyethensulfonsäure - Natrium							

Sonstige Versuchsbedingungen:

- Maschinengeschwindigkeit	100 m/min
- Trocknungstemperatur	130 °C
- Trocknungszeit	5 min

Das erhaltene Aufzeichnungsblatt wurde in einem sog. "Thermal-Jet"-Verfahren bedruckt und anschließend analysiert.

Die Prüfergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel V 1

Die Durchführung erfolgte gemäß Beispiel 1 c. Anstatt des Polydimethyldiallylammoniumchlorids wurde ein Amidderivat mit einer Kationizität von 13,11 ml PES-Lösung eingesetzt.

Vergleichsbeispiel V 2

Das Basispapier aus Beispiel 1 wurde mit einer Empfangsschicht versehen, bei der kein Polyvinylacetat eingesetzt wurde.

Die Tintenaufnahmeschichten gemäß den Vergleichsbeispielen V1 und V2 wurden aus wässrigem Milieu aufgetragen und hatten nach der Trocknung folgende Zusammensetzungen:

Bestandteile	Zusammensetzung, Gew.%	
	V1	V2
Polyvinylalkohol Verseifungsgrad: 88 Mol.%	5,5	16,0
Polyvinylpyrrolidon Molgewicht: 630 000 Dalton	5,5	16,0
Vinylacetat/Butylacrylat-Copolymer	22,3	-
Amorphe Kieselsäure A	60,4	61,7
Polyamidamin mit einer Kationizität von: 13,11 ml PES-Lösung	5,7	-
Polydiallyldimethylammoniumchlorid (s. Bsp. 1)	-	5,7
Zinkoxid	0,6	0,6
Auftragsgewicht, g/m ²	4	4

Das in den Vergleichsbeispielen erhaltene Aufzeichnungsmaterial wurde in einem sog. "Thermal jet"-Verfahren bedruckt und anschließend analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Zusätzlich zu den Vergleichsbeispielen wurden zwei handelsübliche Aufzeichnungsmaterialien herangezogen und analysiert. Die Prüfergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 1 Eigenschaften des bedruckten und gemäß Beispiel 1 hergestellten Aufzeichnungsmaterials

Beispiel	Farbidensität				Bildschärfe (Feldabstand in mm)	Wasser- festigkeit (cyan) %	Naßreib- festigkeit (cyan) Note
	cyan	magenta	gelb	schwarz			
1a	1,95	1,35	1,52	2,22	0,9	93,0	1
1b	1,91	1,32	1,44	2,19	1,0	95,0	1
1c	1,93	1,34	1,50	2,20	0,9	93,5	1
1d	1,98	1,36	1,48	2,18	0,9	93,0	1
1e	2,01	1,40	1,50	2,22	0,8	94,0	2
1f	1,99	1,35	1,45	2,16	0,8	93,0	1
1g	1,94	1,44	1,56	2,20	0,9	97,0	1

Tabelle 2 Prüfung des gemäß Vergleichsbeispiel 1 und 2 hergestellten und des handelsüblichen Aufzeichnungsmaterials

Beispiel	Farbdensität				Bildschärfe (Feldabstand in mm)	Wasserfestigkeit (cyan) %	Naßreibfestig- keit (cyan) Note
	cyan	magenta	gelb	schwarz			
V1	1,85	1,34	1,42	2,05	0,8	78,0	3
V2	1,98	1,38	1,48	2,12	0,8	90,0	5
HP 51 630 Z CX Jet Ser. Canon LC101	1,75	1,27	1,26	2,07	0,8	88,0	5
	1,65	1,21	1,26	1,79	0,8	92,0	5

55 Patentansprüche

1. Aufzeichnungsblatt für Ink-Jet-Druckverfahren, bestehend aus einem Träger und einer ein hydrophiles Bindemittel und ein Pigment enthaltenden Tintenaufnahmeschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die

Tintenaufnahmeschicht eine Mischung aus Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Vinylacetat-Homopolymer und/oder Vinylacetat-Copolymer als Bindemittel sowie eine quaternäre Ammonium-Verbindung enthält.

- 5 2. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die quaternäre Ammonium-Verbindung eine Polyammoniumverbindung mit einer Kationizität von 15 bis 30 ml einer 1×10^{-3} n Lösung des polyethylensulfonsauren Natriums ist.
- 10 3. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die quaternäre Ammonium-Verbindung ein Polydiallyldimethylammoniumchlorid ist.
4. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der quaternären Ammonium-Verbindung höchstens 10 Gew.% beträgt.
- 15 5. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylacetat-Copolymer ein Vinylacetat/Acrylsäurealkylester ist.
- 20 6. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Bindemittels 10 bis 80 Gew.% beträgt.
7. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis des Vinylacetat-Homopolymers und/oder Vinylacetat-Copolymers zur Polyvinylalkohol/Polyvinylpyrrolidon-Mischung 1 : 3 bis 3 : 1 beträgt.
- 25 8. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Tintenaufnahmeschicht eine amorphe Kieselsäure, ein Clay, einen Zeolith oder andere anorganische Pigmente enthalten kann.
- 30 9. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die amorphe Kieselsäure ein Porenvolumen von 1,0 bis 2,5 ml/g bei einer Teilchengröße von $< 5 \mu\text{m}$ aufweist.
10. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Pigments in der Tintenaufnahmeschicht 15 bis 80 Gew.%, insbesondere 30 bis 65 Gew.% beträgt.
- 35 11. Aufzeichnungsblatt nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Tintenaufnahmeschicht auf einen Träger aus einem geleimten Rohpapier aufgetragen ist.
- 40 12. Pigmenthaltige Beschichtungsmasse zur Herstellung einer Tintenaufnahmeschicht für ein Ink-Jet-Aufzeichnungsblatt der Ansprüche 1 bis 11.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 5768

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 545 470 (ARKWRIGHT) * Ansprüche 1-20 * ---	1,4,6,8,12	B41M5/00
D,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 120 (M-580) (2567) 15. April 1987 & JP-A-61 261 089 (TEIJIN) * Zusammenfassung * ---	1,3	
X	DATABASE WPI,n 92-295167,Derwent Publications Ltd,London,GB; & JP-A-4201595(CANON)22-07-1992 *Die ganze Zusammenfassung* -----	1,3,7,8,12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28. Oktober 1994	Prüfer Fouquier, J-P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)